

ASPECTS BIOPHYSIQUES DU PH

I) Rappels et définitions

A) Historique de la notion d'acidité (*osef un peu de cette partie*)

Le mot Acidité vient du latin « Acetum ». C'est une notion gustative que les romains ont développé à partir du vin.

Au Moyen-âge, la civilisation arabe développe l'alchimie et synthétise certains acides comme l'acide acétique qu'on distille dans un alambique.

L'époque moderne marque l'arrivée de la chimie (Antoine Lavoisier). Il donne les définitions de l'acide et de la base.

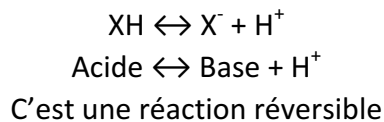
Lac Kawah Ijen : lac naturel super acide (pH=0,2) contenant de l'acide sulfurique.

B) Définitions

Théorie de Bronsted-Lawry :

Acide : espèce chimique capable de libérer un proton

Base : espèce chimique capable de capter un proton



→ Une réaction acide-base est un transfert d'un proton entre 2 couples acides bases

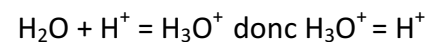
→ Un Ampholyte (ou amphotère) est une espèce qui est à la fois basique et acide

Exemple d'ampholyte : l'eau H_2O : la molécule peut libérer un H^+ (OH^-) ou capter un H^+ (H_3O^+)

Ces deux ions sont à connaître :

☞ **L'ion oxonium (hydronium)** : sa formule chimique est H_3O^+

Cet cation caractérise l'acidité de la solution



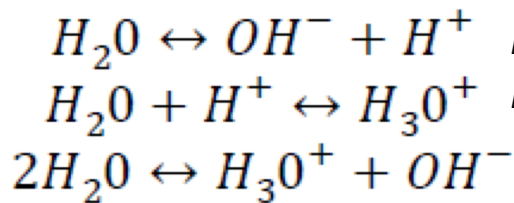
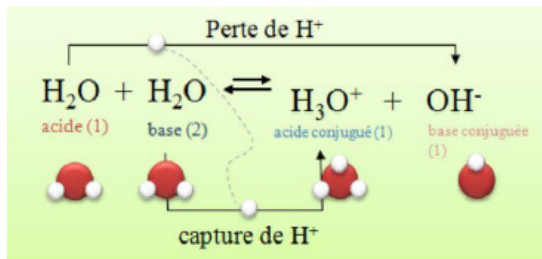
☞ **L'ion hydroxyle** : sa formule chimique est OH^-

Cet anion caractérise la basicité de la solution

C) Autoprotolyse de l'eau

Définition : Réaction dans laquelle deux molécules d'un même corps (l'eau en particulier) échangent un proton, l'une se comportant comme un acide, l'autre comme une base. Cette réaction est déclenchée par l'agitation thermique (dépendant de la température).

L'eau est un amphotère (acide et base) ce qui explique qu'elle soit facilement soumise à l'autoprotolyse



L'eau libère un proton, c'est un acide

L'eau capte un proton, c'est une base

Pour simplifier on écrit souvent



Mais en réalité, l'ion H^+ en solution aqueuse est sous forme H_3O^+

Cette dissociation explique que, même pure, l'eau est conductrice. On a toujours des ions OH^- et H_3O^+ dont les concentrations dépendent de l'autoprotolyse de l'eau et de la température.

D) Le pH

→ Le potentiel hydrogène ou pH définit si un milieu est acide ou basique.

pH = 7 = milieu neutre
 pH < 7 = milieu acide
 pH > 7 = milieu basique
 C'est valable que pour une eau pure à 25°

/!\ La température de mesure est importante car le pH est dépendant de l'autoprotolyse de l'eau qui dépend de l'agitation thermique et donc de la T°

- ✓ Le sang a un pH fixe (7,4), il est très régulé.
- ✓ L'urine a un pH extrêmement variable (entre 4 et 8), il est généralement acide.

→ Le pH est une échelle logarithmique décimale, allant de 0 à 14, liée à $[H_3O^+]$, qui définit l'acidité d'une solution :

$$pH = -\log_{10}[H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = \text{concentration molaire en mol} \cdot L^{-1}$$

/!\ Item: le pH est calculé directement à partir de la concentration d'ion oxonium → VRAI]

$$H_3O^+ = 10^{-pH}$$

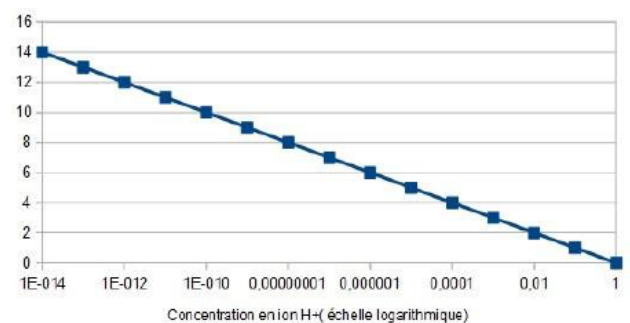
Concentration des ions en mol/L

→ Interprétations :

Quand une solution devient 10x plus acide, son pH diminue d'une unité (car la concentration est x10 et $\log(10) = 1$)

Si elle devient 100x plus acide, alors son pH diminue de 2 unités, etc...

p de pH
est lié à la fonction log
négative



Comment mesurer le pH ? :

Indicateurs de papiers universels
(exemple : mesure du pH de l'urine par
le médecin généraliste)
valeur approximative du pH



Le pH mètre
valeur précise du pH



II) Constante de dissociation

A) Constante de dissociation d'un composé chimique

Soit la réaction chimique de dissociation : $A_x B_y \leftrightarrow xA + yB$

Selon la loi de masse, lorsque le système est à l'équilibre, et à une température donnée, la constante de dissociation ou constante d'équilibre d'un composé chimique notée K_d s'écrit :

$$K_d = \frac{[A]^x \cdot [B]^y}{[A_x B_y]}$$

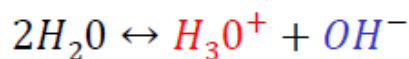
☞ K_d est sans unité

☞ K_d dépend de la température

$$pK_d = -\log K_d$$

Pour retenir,
vous faites
final/initial

B) Constante de dissociation ionique de l'eau pure (autoprotolyse)



Cette réaction aboutit à un état d'équilibre. On définit alors la constante de dissociation de l'eau, notée K_{H_2O} . En solution aqueuse, à température standard (25°) :

$$K_{H_2O} = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Pas besoin de
retenir la
constante.

Ici on a qu'un seul H_2O au dénominateur car on considère le deuxième comme un solvant.

→ Donc on peut définir K_e , le produit ionique de l'eau tel que :

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O]$$

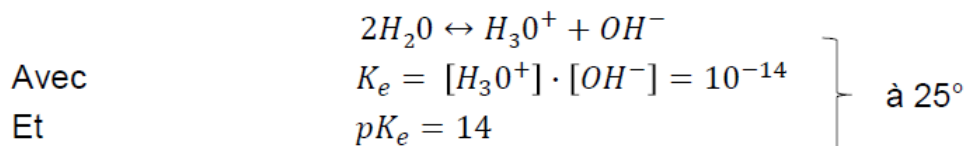
Or la masse molaire de $H_2O = 18 \text{ g/mol}$, il y a donc $1000/18 = 55,56 \text{ mol}$ de H_2O dans 1L

$$K_e = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56$$

$$K_e = 10^{-14}$$

$$pK_e = -\log K_e = 14$$

RECAP :



- ☞ K_e : Constance sans unité
- ☞ $K_e = K_a \times K_b$
- ☞ K_e dépend de la température et de la pression
(Attention rappel : K_d ne dépend que de la température, pas de la pression)

L'eau pure à 25° est une solution neutre (son pH est donc de 7)

Si $pH = 7$, comme $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, $[H_3O^+] = 10^{-7}$; et comme $K_e = [OH^-] \times [H_3O^+] = 10^{-14}$, on a $[OH^-] = 10^{-7}$

On a 1 ion $[H_3O^+]$ et un ion $[OH^-]$ pour 550 millions de molécules H_2O

La réaction d'autoprotolyse est faible mais ne peut pas être ignorée

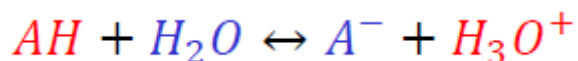
Température (°C)	0	25	50	100
K_e	$1 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$5,5 \cdot 10^{-14}$	$55 \cdot 10^{-14}$
$pK_e = -\log K_e$	15	14	13,3	12,3

Si T augmente, l'autoprotolyse augmente, K_e augmente et pK_e diminue. Attention, le pH neutre n'est pas toujours égal à 7 (pH neutre = 7 seulement si eau pure à 25°)

III) Acides et bases en solution aqueuse

A) Acide

- On définit un acide en solution aqueuse à partir :
 - De K_e
 - De l'autoprotolyse de l'eau
- Un acide en se dissociant dans la solution entraîne une augmentation de la concentration d' H_3O^+



- On sait que $[H_3O^+] \times [OH^-] = K_e$
Or K_e est une constante. Donc si H_3O^+ augmente alors OH^- diminue par combinaison $H_3O^+ + OH^- = 2 H_2O$

- Solution acide

$$[H_3O^+] > [H_3O^+] \text{ eau pure à } 25^\circ\text{C}$$

On a donc un $pH < 7$

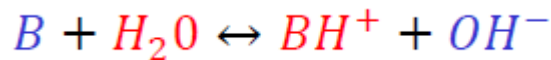
$$\text{Ou encore } [H_3O^+] > [OH^-]$$

- En solution aqueuse, un acide est donc une substance qui :

- libère un ion H_3O^+ $AH + H_2O \leftrightarrow A^- + H_3O^+$
- ou fixe un ion OH^- $AH + OH^- \leftrightarrow A^- + H_2O$

B) Base

- Une base en s'associant dans la solution entraîne une augmentation de la concentration d' OH^-



- On sait que $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K_e$
Or K_e est une constante. Donc si OH^- augmente alors H_3O^+ diminue par combinaison $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$

- Solution basique

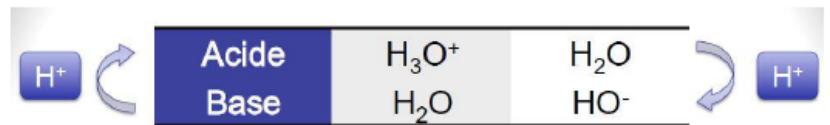
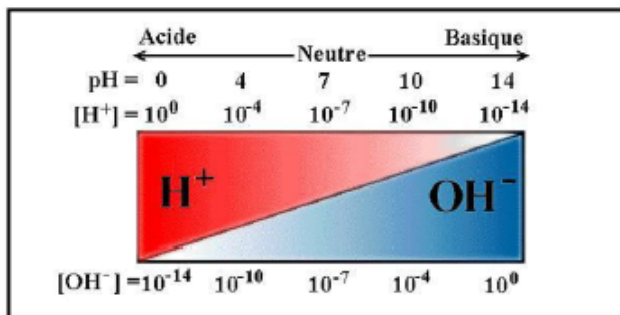
Milieu basique si $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ eau pure à 25°C

Ou encore $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

On a donc un $\text{pH} > 7$

- En solution aqueuse, une base est donc une substance qui :

- libère un ion OH^- $B + H_2O \leftrightarrow BH^+ + OH^-$
- ou fixe ion H_3O^+ $B + H_3\text{O}^+ \leftrightarrow BH^+ + H_2O$



IV/ Électrolytes forts et électrolytes faibles

A) Acide fort

Un acide fort se dissocie complètement dans l'eau, il n'y a pas d'équilibre car la réaction est totale.

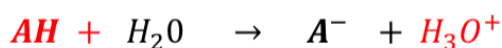
Exemples d'acides forts :

- HCl (acide chlorhydrique): $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- HClO_4 (acide perchlorique): $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- H_2SO_4 (acide sulfurique): $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$

NB : Ce sont des réactions irréversibles

Pour l'acide sulfurique, attention on est dans le cas d'un di-acide

Calcul du pH d'une solution avec un acide fort :



[C] initiale	C_{AH}	en excès	0	0
[C] à l'équilibre	0	En excès	C_{AH}	C_{AH}

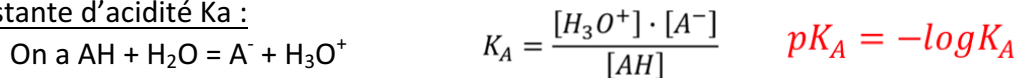
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log [C_{AH}]$$

B) Acide faible

Un acide faible a une dissociation incomplète dans l'eau, donc on a un état d'équilibre et la réaction est réversible.

La constante d'acidité K_A :



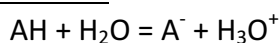
→ K_A n'est défini que pour les acides faibles

→ Le solvant H_2O ne figure pas dans l'expression de K_A , seules interviennent les concentrations molaires des espèces chimiques dissoutes.

Exemple: NH_4^+ (ion ammonium) $NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$

Constante d'acidité $K_A = 5,62 \times 10^{-10}$ et $pK_A = 9,25$

Calcul du pH d'une solution avec un acide faible :



$$[H_3O^+] = [A^-] \quad [AH] \approx C_{AH}$$

C_{AH} = concentration initiale de l'acide en mol.L⁻¹

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[AH]}$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{C_{AH}}$$

$$K_A = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{AH}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_A \cdot C_{AH}}$$

$$pH = -\log \sqrt{K_A \cdot C_{AH}}$$

$$pH = -\log(K_A)^{\frac{1}{2}} \cdot (C_{AH})^{\frac{1}{2}}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_A - \log \frac{1}{2} \cdot C_{AH}$$



$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_{AH}$$

C) Base forte

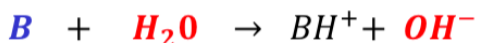
Une base forte se dissocie entièrement dans l'eau, donc pas d'équilibre et les réactions sont irréversibles.

Exemple de bases hydroxydes :

$NaOH$ (hydroxyde de sodium): $NaOH = Na^+ + OH^-$

$CsOH$ (hydroxyde de césium): $CsOH = Cs^+ + OH^-$

Calcul du pH d'une solution avec une base forte (type hydroxyde) :



[C] initiale	C_B	en excès	0	0
[C] à l'équilibre	0	En excès	C_B	C_B

C_B = concentration initiale de la base en mol.L⁻¹

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \left[\frac{K_e}{OH^-} \right]$$

$$pH = -\log \left[\frac{K_e}{C_B} \right]$$

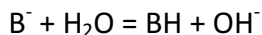
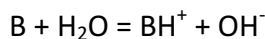
$$pH = -(\log 10^{-14} - \log C_B)$$

$$pH = 14 + \log C_B$$

Plusieurs OH^- peuvent être libérés au cours d'une même dissociation comme $CaOH_2$ (hydroxyde de calcium) = $Ca^{2+} + 2 OH^-$
On parle de sel.

D) Base faible

Une base faible a une dissociation incomplète dans l'eau, donc on atteint un état d'équilibre et la réaction est réversible.

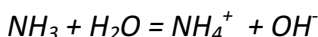


La constante de basicité K_B :

→ K_B n'est défini que pour les bases faibles (car on est dans le cas d'une dissociation partielle)

$$pK_B = -\log K_B$$

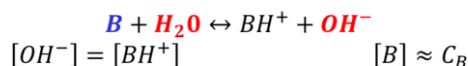
Exemple : l'hydroxyde ammonium (ammoniaque)



Constante de basicité $K_B = 1,78 \cdot 10^{-5}$ et $pK_B = 4,75$

$$K_B = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

Calcul du pH d'une solution avec une base faible :



$$K_B = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \quad K_B = \frac{[OH^-]^2}{C_B} \quad K_B \cdot C_B = [OH^-]^2$$
$$K_A \cdot K_B = K_e \quad \text{et} \quad K_e = [OH^-] \cdot [H_3O^+]$$

$$pH = -\frac{1}{2} \cdot \log K_e - \frac{1}{2} \cdot \log K_A + \frac{1}{2} \cdot \log C_B$$

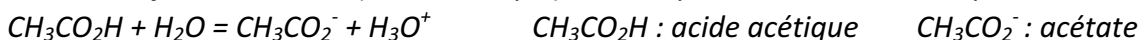
$$\frac{K_e}{K_A} \cdot C_B = \left(\frac{K_e}{[H_3O^+]} \right)^2 \quad [H_3O^+]^2 = \frac{K_e^2}{\frac{K_e}{K_A} \cdot C_B} \quad [H_3O^+]^2 = \frac{K_e \cdot K_A}{C_B}$$
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_e \cdot K_A}{C_B}} = \left(\frac{K_e \cdot K_A}{C_B} \right)^{0,5} \quad pH = -\log \left(\frac{K_e \cdot K_A}{C_B} \right)^{0,5}$$
$$pH = -\frac{1}{2} \cdot \log K_e - \frac{1}{2} \cdot \log K_A + \frac{1}{2} \cdot \log C_B$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log C_B$$

Avec le pK_A de l'acide conjugué de la base faible

E) Acides et bases conjugués

Soit l'acide faible CH_3CO_2H (acide acétique) dont l'équilibre de dissociation partielle est :



$CH_3CO_2^-$ est une base, car il est capable de fixer un proton

$CH_3CO_2^-$ est la base conjuguée de l'acide acétique

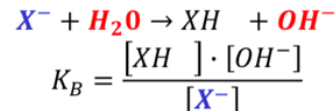
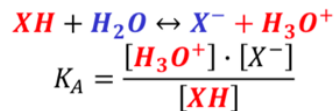
Plus l'acide est fort, moins sa base conjuguée fixe les protons
Une **base est donc d'autant plus faible que son acide est fort.**

Plus l'acide est faible, plus sa base conjuguée fixe les protons
Une **base est donc d'autant plus forte que son acide est faible.**

Les constantes de dissociation K_A et K_B du couple acide/base conjugués sont donc liées.

Relation entre K_A et K_B :

Soit le couple acido-basique XH/H^-



$$K_A \cdot K_B = \frac{[H_3O^+] \cdot [X^-]}{[XH]} \cdot \frac{[XH] \cdot [OH^-]}{[X^-]}$$

$$K_A \cdot K_B = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_e = 10^{-14}$$

$$K_A \cdot K_B = K_e = 10^{-14}$$

$$-\log(K_A \cdot K_B) = -\log K_e$$

$$-\log K_A - \log K_B = -\log K_e$$

$$pK_A + pK_B = pK_e$$



F) Solution tampon

→ Une solution tampon est un mélange d'un **acide faible et de sa base conjuguée** (couple XH/H^-)

Elle permet la **stabilité du pH** de la solution tampon dans une certaine mesure et résiste à :

- L'apport d'acide ou de base dans la solution
- La dilution de la solution

Exemples : CH_3COOH/CH_3COO^-

NH_4^+/NH_3

H_2CO_3/HCO_3^- (sang, obj = pH sanguin entre 7,35 et 7,45)

→ Qu'est-ce que le pouvoir tampon ?

Le pouvoir tampon (PT) est la capacité à maintenir un pH stable

Le PT maximal est atteint quand on a un mélange équimolaire entre l'acide et la base conjuguée et donc quand **pH = pKa** du couple

Si la concentration augmente, alors le pouvoir tampon augmente.

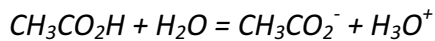
→ Principe:

$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$ Acide : AH Base : A^- espèces en équilibre dans la solution

L'apport d'un autre acide dans la solution : augmentation de la concentration de H_3O^+ en se dissociant, mais H_3O^+ va immédiatement se combiner à la base conjuguée A^- et modifier l'équilibre des 2 espèces chimiques tampons, en favorisant la formation de l'acide conjugué AH et de H_2O



Exemple de la solution tampon :



L'apport d'un acide dans la solution tampon va surtout modifier l'équilibre des concentrations des tampons en limitant l'augmentation de la concentration de H_3O^+ .

Le système tampon réagit sur le même principe alors de l'apport d'une base en limitant la formation de OH^-

Ce système à une limite : la consommation complète du tampon

Calcul du pH d'une solution tampon :

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[K_A] \cdot [\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[K_A] \cdot C_{\text{AH}}}{C_{\text{A}^-}}$$

$$\text{pH} = -\log[K_A] + \log \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{AH}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{C_{\text{Base}}}{C_{\text{Acide}}}$$

RECAP DES FORMULES :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_e = 10^{-14}$$

$$\text{p}K_e = -\log K_e = 14$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{Acide fort : pH} = -\log [\text{Ca}]$$

$$\text{Acide faible : pH} = \frac{1}{2} \times \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_a$$

$$\text{Base forte : pH} = 14 + \log C_b$$

$$\text{Base faible : pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C_b$$

$$\text{Solution tampon : pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$